

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-51703  
(P2000-51703A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J	27/12	B 0 1 J	27/12 Z
	23/42		23/42 Z
	23/44		23/44 Z
	27/10		27/10 Z
	27/13		27/13

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-126911  
(22) 出願日 平成11年5月7日 (1999.5.7)  
(31) 優先権主張番号 9805847  
(32) 優先日 平成10年5月7日 (1998.5.7)  
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 591007826  
アンスティテュ フランセ デュ ペトロ  
ール  
INSTITUT FRANCAIS D  
U PETROL  
フランス国92500リュエイユマルメゾン、  
アブニュ・ド・ボワブレオ、1エ4  
(72) 発明者 エマニュエル ギヨン  
フランス国 バリー リュ デュ ランデ  
ヴー 44/46  
(74) 代理人 100060874  
弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄化合物を含む炭化水素仕込原料中の芳香族化合物の水素化において使用可能な触媒

(57) 【要約】

【課題】 少量の硫黄を含む留分中の不飽和炭化水素の水素化方法において特に使用可能な触媒であって、硫黄化合物を含む仕込原料中における芳香族化合物の水素化を行なうことが可能であり、しかも十分なチオ抵抗性特性を有して、触媒寿命が大きい触媒を提供する。本発明の対象は、より特別には接触クラッキング方法により生じる「サイクル・オイル」の処理に関する触媒の適用方法からなる。また本発明の対象は、硫黄化合物の痕跡を含む仕込原料の芳香族化合物の全部または一部の水素化を目指すあらゆる方法、例えば供給油中の芳香族化合物の水素化においても適するものである。

【解決手段】 少量の硫黄を含む留分中の不飽和炭化水素の水素化方法において特に使用可能な触媒は、主としてアルミナを含む担体上において、元素周期律表の第 V II 族の 2 つの貴金属、すなわち白金およびパラジウム、並びにフッ素および塩素から選ばれる少なくとも 1 つのハロゲンを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少量の硫黄を含む留分中の不飽和炭化水素の水素化方法において特に使用可能なチオ抵抗性触媒であって、主としてアルミナを含む担体上において、元素周期律表の第VII族の2つの貴金属、すなわち白金およびパラジウム、並びにフッ素および塩素から選ばれる少なくとも1つのハロゲンを含むことを特徴とする触媒。

【請求項2】 貴金属の重量%で表示される、白金およびパラジウムの全体含有量が0.1～5重量%であり、パラジウム/白金の原子比が0.7/1～5/1であることを特徴とする、請求項1記載の触媒。

【請求項3】 貴金属の重量%で表示される、白金およびパラジウムの全体含有量が0.5～2重量%であることを特徴とする、請求項1または2記載の触媒。

【請求項4】 フッ素の含有量が0.3～1.5重量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の触媒。

【請求項5】 塩素の含有量が0.3～2重量%であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の触媒。

【請求項6】 同時にフッ素と塩素とを含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項記載の触媒。

【請求項7】 担体が遷移アルミナから選ばれることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項記載の触媒。

【請求項8】 前記アルミナ担体が、比表面積100～500m<sup>2</sup>/gを示すことを特徴とする、請求項7記載の触媒。

【請求項9】 前記アルミナ担体が、比表面積150～250m<sup>2</sup>/gを示すことを特徴とする、請求項8記載の触媒。

【請求項10】 アルミナが、粉体形態であるか、あるいは球状物または押出し物形態に予備成形されていることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項記載の触媒。

【請求項11】 少量の硫黄を含む炭化水素留分中の芳香族炭化水素の水素化方法であって、仕込原料を、請求項1～10のいずれか1項記載の触媒に接触させて通過させることを特徴とする方法。

【請求項12】 処理すべき仕込原料が、接触クラッキング方法により生じる「サイクル・オイル」からなることを特徴とする、請求項11記載の方法。

【請求項13】 処理すべき仕込原料が、硫黄含有量2000重量ppm以下を示すことを特徴とする、請求項11または12記載の方法。

【請求項14】 処理すべき仕込原料が、硫黄含有量0.5～500重量ppmを示すことを特徴とする、請求項11または12記載の方法。

【請求項15】 供給油中の芳香族炭化水素の水素化方法であって、仕込原料を、請求項1～10のいずれか1

項記載の触媒に接触させて通過させることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和炭化水素化合物の水素化方法において、より特別には硫黄化合物の痕跡を含む仕込原料中に含まれる芳香族化合物の水素化を可能にする水素化方法において使用可能な触媒に関する。さらに本発明は、この触媒の調製およびこの触媒を用いる方法にも関する。

## 【0002】

【従来の技術】所期でない化合物を除去するために、また有効である規格を尊重する物質を得るために、使用前に一連の石油留分を予備処理しなければならないことは公知である。この枠内において、ガスオイル留分の水素化は、この型の気化燃料中の硫黄および芳香族化合物における新規規格により、あらゆる特別なかなりの重要性を帯びている。

【0003】さらに脱硫は、一般に芳香族化合物の水素化を確実に行なえない触媒に関して、条件下に行なわれる。この場合、留分の2回目の処理を行なう必要がある。この留分中において、硫黄含有量は、この留分中に含まれる芳香族化合物を水素化するために低減されていた。この工程は、一般に水素の存在下に留分を、一般に貴金属をベースとする触媒に接触させることにより行なわれる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、脱硫方法により、硫黄化合物および窒素化合物を完全に除去することは不可能であるので、使用される触媒は、これらの化合物の存在下に作用が可能でなければならない。これらの化合物は、貴金属の活性の強力な抑制剤である。従って、使用される触媒は、充分なチオ抵抗性特性を有しなければならない。

【0005】チオ抵抗性特性を示す一連の触媒は、既に同定化されていた。白金およびパラジウムをベースとする触媒が、特にそのチオ抵抗性特性に関して記載されていた。アルミナ型担体を使用する場合（米国特許US-A-3943053）には、金属含有量と調製条件とを正確に調節する必要があることが報告されている。この制約により、これらの公式化を工業的に一般化する際に適応性（フレキシビリティ）の面で明らかな不都合が引き起こされる。さらにシリカ・アルミナまたはゼオライトをベースとする担体を使用することが報告されている。例えば、米国特許US-A-4960505、US-A-5308814およびUS-A-5151172が挙げられる。これら種々の文献から明らかにされる教示は、所望の特性を得ることを可能にするゼオライトの型は、非常に特別であることである。他方では、そのような担体を使用することにより、いくつかの大きな不都

合が示される。それらの不都合には、アルミナのような無機バインダの使用を必要とする成形工程を含む調製がある。従って、調製方法は、バインダ上の担持に比してゼオライト物質上の貴金属の選択的担持を可能にしなければならないものである。このことにより、この型の触媒に関連する補足的な特異性が提供される。

【0006】これは、本発明の対象をなすものであるが、本発明によれば、アルミナ担体上において、白金、パラジウム、フッ素および塩素からなる新規触媒が見出された。そのような触媒により、有利には硫黄化合物を含む仕込原料中における芳香族化合物の水素化を行なうことが可能になる。

【0007】本発明の別の対象は、より特別には接触ラッキング方法により生じる「サイクル・オイル」の処理に関する前記触媒の適用方法からなる。しかしながら、この触媒も、硫黄化合物の痕跡を含む仕込原料の芳香族化合物の全部または一部の水素化を目指すあらゆる方法、例えば供給油中の芳香族化合物の水素化において適するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による触媒は、主としてアルミナを含む担体上において、元素周期律表の第VII族の2つの貴金属、すなわち白金およびパラジウム、並びにフッ素および塩素から選ばれる少なくとも1つのハロゲンを含むものである。担体は、一般に遷移アルミナから選ばれる。この型のアルミナは、当業者に公知の技術により測定される、比表面積100~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは150~250m<sup>2</sup>/gを示す。アルミナは、粉体形態で使用されてよいし、あるいは球状物または押出し物形態に予備成形されてよい。貴金属の重量%で表示される、白金およびパラジウムの全体含有量は、0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%である。パラジウム/白金原子比は、好ましくは0.7/1~5/1である。フッ素が存在する場合、フッ素含有量は、一般に0.3~1.5重量%である。塩素が存在する場合、塩素含有量は、一般に0.3~2重量%である。触媒を構成する成分は、1つまたは複数の元素の溶液を用いる連続的追加工程により触媒上に別々に導入されてよいし、あるいは元素の共通溶液を用いて同時に導入されてもよい。いくつかの含浸工程が、触媒を得るために使用される場合、乾燥工程または活性化(焼成もしくは還元)工程は、連続する2つの含浸工程の間に行なわれてよい。

【0009】白金またはパラジウムの前駆体は、水中に可溶性である錯体化合物、例えばヘキサクロロ白金酸、白金のクロロアンミン錯体または白金のヒドロキソアンミン錯体、硝酸パラジウム、クロロパラジウム酸アルカリ金属であってよいし、あるいは有機溶媒中に可溶性である配位錯体、例えばビスアセチルアセトン酸白金錯体またはビスアセチルアセトン酸パラジウム錯体であって

もよい。

【0010】ハロゲン化合物が、好ましくは対応する無機酸、例えばHFまたはHClから調製される水溶液により添加される。さらに触媒上での有機フッ素含有化合物および/または有機塩素含有化合物の分解は、本発明において適しうる方法である。従って、この方法により、フッ素の場合には、触媒の調製の際にフッ化水素酸溶液の使用を回避することが可能になる。このフッ化水素酸は、現在規制されている。

10 【0011】触媒の調製は、一般に空気下での温度処理(焼成)工程により終了する。使用前に、触媒は、一般に温度100~550℃に保持された触媒上での水素を含むガス混合物の通過により還元される。処理すべき仕込原料の硫黄含有量に応じて、従来の水素化処理方法により硫黄含有量を低減させるために仕込原料の予備処理を行なうのが有利である。本発明の方法により処理することが可能な仕込原料は、一般に硫黄含有量2000重量ppm以下、好ましくは0.5~500重量ppmを示す。

20 【0012】本発明による水素化方法は、一般に温度150~350℃、好ましくは200~320℃で行なわれる。操作圧力は、一般に1.5~10MPa、好ましくは3~9MPaである。毎時触媒1容積当たり処理される液体仕込原料の容積で表示される空間速度は、一般に0.1~10h<sup>-1</sup>である。使用される水素/仕込原料比は、液体仕込原料1容積当たり標準条件下に測定される水素の容積で表示される。この比は、一般に100/1~2000/1である。

【0013】

30 【発明の実施の形態】つぎの実施例は、本発明を例証するものであるが、その範囲を限定するものではない。

【実施例1(比較)】:Pt/アルミナ触媒の調製  
使用したアルミナは、立方状ガンマ型であった。このアルミナは、球状物形態であった。その比表面積は、191m<sup>2</sup>/gであり、その細孔容積は、0.59cm<sup>3</sup>/gであった。使用した調製法は、導入した担体の細孔容積の5倍に相当するトルエン溶液中に溶解したビスアセチルアセトン酸白金の過剰量によりアルミナの球状物を含浸させることからなつた。48時間の交換後、触媒を洗淨し、空気下に12時間乾燥させ、ついで動的空気下に350℃で2時間焼成した。得られた触媒(A)は、白金含有量1.3重量%を示した。

40 【0014】[実施例2(比較)]:Pd/アルミナ触媒の調製

使用した方法は、実施例1に記載した方法と同じであったが、今回ビスアセチルアセトン酸パラジウムの存在下に操作を行なつた。得られた触媒(B)は、パラジウム含有量0.74重量%を示した。

50 【0015】[実施例3(比較)]:Pt-Pd/アルミナ触媒の調製

この触媒を、トルエン溶液中に溶解したビスアセチルアセトン酸白金およびビスアセチルアセトン酸パラジウムの過剰物による共含浸により得た。48時間の交換後、触媒を洗浄し、乾燥させ、ついで動的空気下に350℃で2時間焼成した。得られた触媒(C)は、つぎの金属含有量を示した。白金0.62重量%、およびパラジウム0.81重量%。

【0016】[実施例4(比較)] : Pt/アルミナ+Cl+F触媒の調製

使用した方法は、溶液の過剰物を使用して元素を連続的に導入することからなつた。まず塩素、ついでフッ素、最後に白金を導入した。担体を、Clが2%の塩酸溶液を用いて30分間連続的に処理して、担体上に十分な塩素量を得るようにした。溶液の除去後、フッ化水素酸溶液を、塩素化担体に1時間30分接触させた。ついで担体を洗浄した。白金の含浸を、ヘキサクロロ白金酸により行なつた。12時間の交換後、触媒を、乾燥空気下に530℃で2時間乾燥させた。この場合、得られた触媒(D)は、白金0.58重量%、塩素1.49重量%、およびフッ素0.48重量%を含んでいた。

【0017】[実施例5(本発明)] : Pt-Pd/アルミナ+Cl+F触媒の調製

この触媒を、実施例4の触媒Dから調製した。この触媒の還元後、パラジウムを、中性雰囲気下にビスアセチルアセトン酸パラジウムの規定量の過剰物による含浸により担持した。触媒を乾燥させ、ついで350℃で2時間焼成した。この場合、得られた触媒(E)は、白金0.58重量%、パラジウム0.82重量%、塩素0.88重量%、およびフッ素0.48重量%を含んでいた。

【0018】つぎの実施例6および実施例7において、先行実施例に記載されているように得られた触媒を、2つの触媒テストを用いて評価した。これらテストの一般操作条件は、つぎの通りであつた。

全体圧力 : 40または60バール  
仕込原料 : 実施例6または実施例7による  
反応器 : 上昇流

使用前に、触媒は、水素流下に活性化工程を450℃で2時間受けた。この還元を、触媒テストの反応器内(反応器内の条件)か、あるいは付属の還元室内(反応器外の条件)で行なつた。

【0019】[実施例6] : モデル仕込原料における水素化転換

ヘプタン中オルトキシレン10重量%を含む仕込原料を、ジメチル二硫化物形態での硫黄100ppmの存在下に処理した。触媒テストは、同じ仕込原料を用いてつ

ぎの工程を連続的に含んだ。

第1工程-10時間続く全体圧力 40バール

VVH  $8\text{ h}^{-1}$

温度 100℃

H<sub>2</sub>/炭化水素 400リットル/1リットル

第2工程-20時間続く

全体圧力 40バール

VVH  $1\text{ h}^{-1}$

温度 200℃

H<sub>2</sub>/炭化水素 1000リットル/1リットル

テストを行なつた種々の触媒における芳香族化合物の転換率を、 $t=20$ 時間および $t=30$ 時間で触媒テストの第2工程の際に測定した。白金のチオ抵抗性を、触媒の転換率を白金をベースとする単一金属触媒(触媒A)の転換率と比較することにより評価した。結果をつぎの表1にまとめた。

【0020】

【表1】

触 媒	20時間での転換率 (%)	30時間での転換率 (%)
A	5.6	4.8
B	0.4	0.4
C	6.7	7.8
D	29.1	19.2
E	44.1	42.7

【0021】硫黄が同じ含有量である場合、芳香族化合物の転換率は、白金をベースとする単一金属触媒(触媒A)、あるいはパラジウムをベースとする単一金属触媒(触媒B)に比してPt-Pd触媒(触媒C)において増加することが判明した。この増加は、白金が塩素およびフッ素の存在下にある場合(触媒D)に高まつた。しかしながら、転換率の獲得は、白金、パラジウム、フッ素および塩素を同時に存在させる触媒(触媒E)において最も高かつた。さらに触媒Eに関して、転換率は、触媒Dに反して経時下に安定していた。換言すれば、失活現象は、この触媒に関してあまり大きくなかつた。従つて、結論として、触媒Eはチオ抵抗性の最も優れた特性を示した。

【0022】[実施例7] : LCO型仕込原料における水素化転換

つぎの表2において、LCO型仕込原料の特徴をまとめた。

【0023】

【表2】

特 徴	LCO仕込原料
20℃での密度	0.904
硫黄 (ppm)	109
窒素 (ppm)	132
ASTMD86蒸留 (℃)	
初留点	166
10重量%	210
50重量%	266
90重量%	343
終留点	415
芳香族化合物の組成 (重量%)	
モノ芳香族化合物	44
ジ芳香族化合物	27
トリ芳香族化合物	3
全 体	74
CA*	43

(\*) CA=RMNにより測定される芳香族炭素

【0024】 20\*H<sub>2</sub>/炭化水素 450リットル/1リットル  
 つぎの表3において、触媒Dおよび触媒Eを用いて得られた芳香族化合物の転換率を示した。

触媒の触媒成績を、触媒テスト中に評価した。テストの操作条件はつぎの通りであった。  
 全体圧力 60バール  
 VVH 1h<sup>-1</sup>  
 温度 280℃

【0025】  
 【表3】

LCO仕込原料	触媒D	触媒E
CA*当初仕込原料 (重量%)	43	
CA*流出物 (重量%)	28	22
%HDCA**	34.8	48.8

(\*) CA=RMNにより測定される芳香族炭素

(\*\*) HDCA=芳香族炭素の水素化割合

【0026】 改めて、実際の仕込原料の脱硫の場合において、触媒Eは、転換率の面で、故に硫黄の抵抗性の面で触媒Dよりも優れていることが明らかになった。従って、この型の触媒により、水素化活性の高いレベルを示して、比較的大量の硫黄（この実施例では110重量ppm）を含む仕込原料を処理することが可能になった。

【0027】

【発明の効果】 本発明は、上述のように、少量の硫黄を含む留分中の不飽和炭化水素の水素化方法において特に使用可能なチオ抵抗性触媒であって、主としてアルミナを含む担体上において、元素周期律表の第VII族の2つの貴金属、すなわち白金およびパラジウム、並びにフッ素および塩素から選ばれる少なくとも1つのハロゲンを含むことを特徴とするもので、本発明の触媒により、硫

黄化合物を含む仕込原料中における芳香族化合物の水素化を行なうことが可能であり、しかも充分なチオ抵抗性特性を有していて、触媒寿命が大きいものである。

【0028】 また、本発明の方法は、少量の硫黄を含む炭化水素留分中の芳香族炭化水素の水素化方法であって、仕込原料を、上記の触媒に接触させて通過させることを特徴とするもので、本発明の対象は、より特別には接触クラッキング方法により生じる「サイクル・オイル」の処理に関する前記触媒の適用方法からなる。しかしながら、本発明の触媒は、硫黄化合物の痕跡を含む仕込原料の芳香族化合物の全部または一部の水素化を目指すあらゆる方法、例えば供給油中の芳香族化合物の水素化においても適するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート (参考)

C 0 7 C 5/10

C 0 7 C 5/10

15/02

15/02

C 1 0 G 45/10

C 1 0 G 45/10

Z

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72) 発明者 ドゥニ ユズィオ

フランス国 マルリー ル ロワ スクワ

ール デ モンフェラン 8

(72) 発明者 ブレーズ ディディオン

フランス国 リイル マルメゾン リュ

ディドゥロ 36